

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-106530

(43)Date of publication of application : 24.04.1998

(51)Int.CI. H01M 2/18
B32B 5/32
H01M 2/16

(21)Application number : 09-162519 (71)Applicant : IMRA AMERICA INC

(22)Date of filing : 19.06.1997 (72)Inventor : DELNICK FRANK M DR

(30)Priority

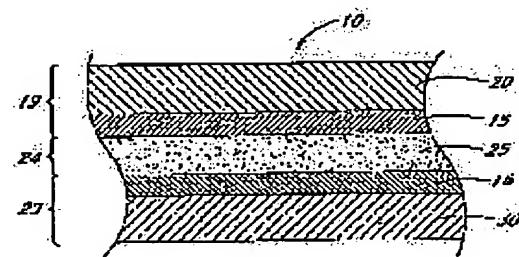
Priority number : 96 767468 Priority date : 19.06.1996 Priority country : US

(54) MANUFACTURE OF POROUS SEPARATOR FOR CHEMICAL BATTERY, AND CHEMICAL BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To establish a method to manufacture a separator for a chemical battery of porous nature which is of thin construction and is easily manufacturable at a low cost.

SOLUTION: A thin layer of a separator precursor substance solution is printed on one of the surfaces of the electrodes 20 and 30 of a chemical battery 10, and dried and hardened to generate a composite separator structure 25 of fine porous nature, and thus the intended composite separator layer 25 of porous nature for use in chemical battery is accomplished. This procedure permits manufacturing a thin, flexible composite separator 25 joined rigidly with the electrodes 20 and 30 as an underlay for the separator 25.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application] abandonment

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-106530

(43)公開日 平成10年(1998)4月24日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 2/18
B 32 B 5/32
H 01 M 2/16

識別記号

F I
H 01 M 2/18
B 32 B 5/32
H 01 M 2/16

Z
M
P

審査請求 未請求 請求項の数40 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-162519

(22)出願日 平成9年(1997)6月19日

(31)優先権主張番号 08/767468

(32)優先日 1996年6月19日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 593185670

イムラ アメリカ インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 ミシガン州48105 アン
アーバー ウッドリッジ・アベニュー1044

(72)発明者 フランク エム デルニック
アメリカ合衆国 ミシガン州 デクスター
フレミング通9700番地

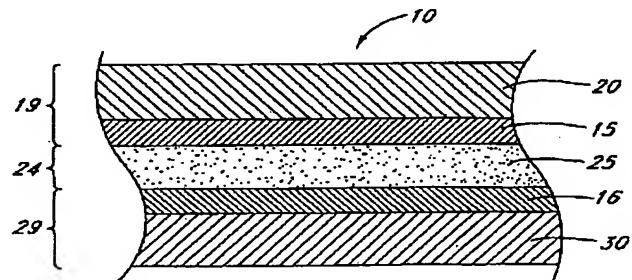
(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 化学電池用多孔性セパレータの製造方法および化学電池

(57)【要約】

【課題】 薄くて安価で製造容易な多孔質の化学電池用のセパレータを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 化学電池10の電極20, 30の一つの表面上にセパレータ前駆物質溶液の薄い層を印刷する工程と、上記セパレータ前駆物質溶液の薄い層を乾燥させ硬化させて微細多孔性の複合セパレータ構造25に変換させる工程とを有する、化学電池用の多孔質複合セパレータ層25を形成する方法。このプロセスにより、セパレータ25の下敷きとなる電極20, 30に一体的に接着された薄い可撓性の複合セパレータ25を製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】電極を含む化学電池用の多孔性セパレータを製造する方法であって、
セパレータ前駆物質の溶液を前記電極上に配設する配設工程と、
該セパレータ前駆物質の溶液が、前記電極に接着する多孔質複合セパレータを形成するように、該セパレータ前駆物質の溶液を変換する変換工程と、を有することを特徴とする化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項2】前記配設工程は、固体微粒子材と、該固体微粒子材用のポリマー結合材と、該ポリマー結合材を溶解する溶剤とを含む前記セパレータ前駆物質の溶液を前記電極上に配設する工程である、
請求項1記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項3】前記セパレータ前駆物質の溶液において、前記ポリマー結合材対前記固体微粒子材の割合が、5対95から35対65までの範囲にある、
請求項2記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項4】前記セパレータ前駆物質の溶液は、前記溶剤を質量比率で60%から75%までの範囲で含む、
請求項2記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項5】前記固体微粒子材は、シリカ・エアロゲル、ヒュームドシリカ、シリカ・ゲル、シリカ・ハイドロゲル、シリカ・キセロゲル、シリカ・ゾル、コロイダル・シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリン、タルク、珪藻土、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、およびこれらのうちいくつかの混合物のうちいずれかである、
請求項2記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項6】前記ポリマー結合材は、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロポリビレンのコポリマー、およびエチレン・プロピレン・ヘキサダイヤのモノマーのうちいずれかである、
請求項2記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項7】前記溶剤は、2(2-ブトキシ・エトキシ)エチル・アセテートである、
請求項2記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項8】前記配設工程は、前記セパレータ前駆物質の溶液を前記電極上に配設するために印刷技術を使用する工程である、
請求項1記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項9】前記変換工程は、
先ず前記セパレータ前駆物質の溶液を乾燥させ、前記電

極上にセパレータ材料の層を形成する乾燥工程と、
次に該セパレータ材料の層を硬化させて多孔質のセパレータの層を形成する硬化工程とを有する、
請求項1記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項10】前記乾燥工程は、前記セパレータ前駆物質の溶液を真空オーブン中で約90～130℃の温度に加熱し、該セパレータ前駆物質の溶液をして前記セパレータ材料の層を形成せしめる工程である、
10 請求項9記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項11】前記硬化工程は、前記セパレータ材料の層を対流オーブン中で約190℃から240℃の温度に加熱し、該セパレータ材料の層を多孔質複合セパレータの層に変換させる工程である、
請求項9記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項12】前記多孔質複合セパレータの厚さは、5ミクロンから100ミクロンまでの範囲にある、
20 請求項11記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項13】電極材の第1層と、
該電極材の第1層上に配設され、複数の微細孔を有するとともに該電極材の第1層に接着している多孔質複合セパレータの層と、
該多孔質複合セパレータ上に接して配設されている電極材の第2層と、
前記多孔質複合セパレータの前記複数の微細孔内に保持され、該電極材の第1層と該電極材の第2層との間に導電媒体を提供する電解液と、を有することを特徴とする化学電池。
30

【請求項14】前記電極材の第1層および前記電極材の第2層を構成する材料は、酸化物類、硫化物類、炭素化合物類、金属類、合金類、金属間化合物類、およびこれらのうちいくつかの混合物のうちいずれかである、
請求項13記載の化学電池。

【請求項15】前記多孔質複合セパレータの層は、固体微粒子材と、該固体微粒子材を保持するポリマー結合材とからなる複合構造を有し、
40 請求項13記載の化学電池。

【請求項16】前記多孔質複合セパレータの層における前記ポリマー結合材対前記固体微粒子材の比率は、5対95と35対65との間にある、
請求項15記載の化学電池。

【請求項17】前記固体微粒子材は、シリカ・エアロゲル、ヒュームドシリカ、シリカ・ゲル、シリカ・ハイドロゲル、シリカ・キセロゲル、シリカ・ゾル、コロイダ

ル・シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリ
ン、タルク、珪藻土、珪酸カルシウム、炭酸カルシウ
ム、炭酸マグネシウム、およびこれらのうちいくつかの
混合物のうちいずれかである、
請求項15記載の化学電池。

【請求項18】前記ポリマー結合材は、ポリ塩化ビニ
ル、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロポリピレン
のコポリマー、およびエチレン・プロピレン・ヘキサ
インのモノマーのうちいずれかである、
請求項15記載の化学電池。

【請求項19】前記多孔質複合セパレータの層は、前記
固体微粒子材が結合されて形成されており、前記ポリマ
ー結合材が前記溶剤に溶解された溶液が前記電極材の第
1層上に配設され、加熱により該多孔質複合セパレータ
の層に変換されたものである、
請求項15記載の化学電池。

【請求項20】電解液が浸透しているセパレータを持つ
化学電池であって、
電極と、該電極により力学的に支持されて該電極上に配
設された固体微粒子材の層と、該固体微粒子材用の結合
材とを有し、
該固体微粒子材に対する該結合材の比率は、該固体微粒
子材の層に電解液が浸透するように選定されていること
を特徴とする化学電池。

【請求項21】前記固体微粒子材は、シリカ・エアロゲ
ル、ヒュームドシリカ、シリカ・ゲル、シリカ・ハイド
ロゲル、シリカ・キセロゲル、シリカ・ゾル、コロイダ
ル・シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリ
ン、タルク、珪藻土、珪酸カルシウム、炭酸カルシウ
ム、炭酸マグネシウム、およびこれらのうちいくつかの
混合物のうちいずれかである、
請求項20記載の化学電池。

【請求項22】前記結合材は、ポリ塩化ビニル、ポリフ
ッ化ビニリデン-ヘキサフルオロポリピレンのコポリマ
ー、およびエチレン・プロピレン・ヘキサインのモノ
マーのうちいずれかである、
請求項20記載の化学電池。

【請求項23】前記多孔質複合セパレータの層における
前記ポリマー結合材対前記固体微粒子材の比率は、5対
95と35対65との間にある、
請求項20記載の化学電池。

【請求項24】電極を含む化学電池用の多孔性セパレー
タを形成する方法であって、
前記電極上に前記セパレータの連続的な層を印刷する印
刷工程と、
該層を乾燥させて該層に微細孔を形成する乾燥工程と、
を有することを特徴とする化学電池用多孔性セパレータ
の製造方法。

【請求項25】前記乾燥工程は、前記電極上の前記セパ
レータの連続的な層を真空オーブン中で約90～130

℃の温度に加熱する工程である、

請求項24記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方
法。

【請求項26】さらに、前記セパレータの前記連続的な
層を対流オーブン中で約190℃から240℃までの温
度に加熱して硬化させる硬化工程を有する、
請求項24記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方
法。

【請求項27】前記印刷工程は、ステンシル印刷または
スクリーン印刷の技術を使用する工程である、
請求項24記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方
法。

【請求項28】前記印刷工程は、固体微粒子材と該固体
微粒子材用のポリマー結合材と該ポリマー結合材を溶解
する溶媒とからなる溶液を前記電極上に配設する工程で
ある、
請求項24記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方
法。

【請求項29】電解液が浸透しているセパレータを持つ
化学電池であって、
電極と、

該電極上に直接支持されており自立できないほど薄い固
体微粒子材の母材と、
該固体微粒子材の層に電解液が浸透することができるよ
うに、開口した母材の中に該固体微粒子材を保持するた
めに充分な結合材と、を有することを特徴とする化学電池。

【請求項30】前記固体微粒子材は、シリカ・エアロゲ
ル、ヒュームドシリカ、シリカ・ゲル、シリカ・ハイド
ロゲル、シリカ・キセロゲル、シリカ・ゾル、コロイダ
ル・シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリ
ン、タルク、珪藻土、珪酸カルシウム、炭酸カルシウ
ム、炭酸マグネシウム、およびこれらのうちいくつかの
混合物のうちいずれかである、
請求項29記載の化学電池。

【請求項31】前記結合材は、ポリ塩化ビニル、ポリフ
ッ化ビニリデン-ヘキサフルオロポリピレンのコポリマ
ー、およびエチレン・プロピレン・ヘキサインのモノ
マーのうちいずれかである、
請求項29記載の化学電池。

【請求項32】前記電解液が浸透しているセパレータの
層における前記ポリマー結合材対前記固体微粒子材の比
率は、5対95と35対65との間にあり、
請求項29記載の化学電池。

【請求項33】電極を含む化学電池用の多孔性セパレー
タを形成する方法であって、
前記電極上に前記セパレータの連続的な層を一体的に結
合する結合工程と、
該層を乾燥させて該層に微細孔を形成する乾燥工程と、
を有することを特徴とする化学電池用多孔性セパレータ

の製造方法。

【請求項34】前記結合工程は、固体微粒子材と該固体微粒子材用のポリマー結合材と該ポリマー結合材を溶解する溶剤とからなる溶液を前記電極上に配設する配設工程である。

請求項33記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項35】前記配設工程は、前記溶液を前記電極上に印刷技術を使用して配設する工程である。

請求項34記載の化学電池用多孔性セパレータの製造方法。

【請求項36】電極と、

前記電極上に直接支持され、シリカ微粒子の間に複数のボイドを有する該シリカ微粒子の割れやすい不連続な層と、

該ボイド内に保持されている有機電解液と、を有することを特徴とする化学電池。

【請求項37】前記電極上の前記シリカ微粒子の不連続な層は、該シリカ微粒子を保持するポリマー結合材を含んでおり、

該シリカ微粒子に対する該結合材の比率は、該不連続な層内のボイドを通じて有機電解液が浸透するように選定されている、

請求項36記載の化学電池。

【請求項38】前記シリカ微粒子の不連続な層を形成している前記シリカ微粒子に対する前記ポリマー結合材の比率は、5/95と35/65との間にある、

請求項36記載の化学電池。

【請求項39】前記ポリマー結合材は、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロポリピレンのコポリマー、およびエチレン・プロピレン・ヘキサダインのモノマーのうちいずれかである、

請求項38記載の化学電池。

【請求項40】電極と、該電極に接合して複数のボイドを持つ不連続な割れやすい固体微粒子からなるセパレータと、該ボイド内に保持された有機電解液とを有し、5mVの正弦波電圧を100,000Hzから0.01Hzまでの周波数範囲でかけての複素インピーダンス計測により計測された、該電解液に満たされた該セパレータの比抵抗に対する該電解液の比抵抗の比率は、0.10よりも大きいことを特徴とする化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一般的に、化学電池の設計および製造に関し、特に二つの電気伝導性のある表面の間で両者を電気的に絶縁するセパレータ要素に関する。

【0002】

【従来の技術】マイクロエレクトロニクスの技術分野では、超大規模集積の弛まぬトレンドによって、より小さ

いサイズでよりよい品質を持つデバイス（電子部品）を製造するための新素材や新過程を探索するように、電子産業は駆り立てられている。これは特に、携帯用のコンピュータ、電話、オーディオ、ビデオ装置、ペースメーカーおよびその他携帯用電子装置のために、高エネルギーかつ高いパワー密度の化学電池の製造と関係が深い。

【0003】単位体積あたりの出力の増加と放電特性の向上とはより薄い化学電池を製造する能力にかかっており、かような化学電池のより薄いセパレータ層は必要要件である。すなわち、(50ミクロン未満)薄いセパレータの完全性および信頼性は非常に重要であり、それゆえ、最近の十年間は薄いセパレータの完全性および信頼性に注意がいっそう寄せられていた。

【0004】化学電池内のセパレータの基本的な機能は、カソード（負極）からアノード（正極）を物理的および電気的に分離して、同電池内での短絡を防ぐことにある。それだけではなく、このセパレータは、アノードとカソードとの間でイオンが流れることができるようにならなければならない。セパレータは通常、マット、ペレット、紙、布またはポリマーシートであり、これらは細孔のある構造の内部に電解質を含んでいる。上記セパレータがアノードおよびカソードと緊密に接触しており、これらを含む電池が充電または放電する際に、同セパレータの連続孔に含まれている電解質相を通してイオン伝導が起こる。それゆえセパレータは、形状が安定していて多孔性であり、電解質の高い吸収能力と低いイオン抵抗とを有していなければならない。

【0005】セパレータは、また柔軟でもあるべきである。セパレータは、放電中およびまたは充電中に起るアノードおよびカソードの電気化学的な伸張および収縮を吸収すべきであり、また電池の熱膨張および温度収縮をも吸収すべきである。セパレータは、酸化反応や還元反応にも抵抗力がなくてはならない。セパレータは、電解質中で不溶性でなくてはならず、同電池中のその他の成分や同電池内で生成される反応化合物によるコロージョンに対しても耐性がなくてはならない。セパレータは、化学電池の製造中、保管中および使用中に、熱的に安定でなくてはならない。最後に、セパレータのイオン抵抗を最小限に抑えるために、製造過程および化学電池としての所望の性能を考慮した上で、実用的な範囲でできるだけ薄く形成されなくてはならない。

【0006】従来の技術では、これらの特性は、ヒュームドシリカ、シリカゲル、シリカエアロゲル、シリカキセロゲル、シリカハイドロゲル、シリカゾルおよびコロイド状のシリカなどからなるシリコン酸化物の使用により、部分的に達成されていた。アルミナ、マグネシア、カオリン、珪藻土、カルシウムシリケート、アルミニナムシリケート、炭化カルシウムおよび炭化マグネシウムなど、その他の物質もまた、不活性充填材、延伸材（エクステンダー）または孔の形成材として、セパレータに使

用されてきた。

【0007】従来技術においては、これらの物質の多様な応用により、多様な種類の化学電池のセパレータ／電解質構造が開発されてきた。通常は、このような従来技術の構造は、イオン伝導性のゲル、ペレット、イオン伝導性の固体または液体の電解質が多孔性のセパレータ要素に充填されて形成されてきた。従来技術の一つの応用として一例を挙げると、ヒュームドシリカが塩酸電解質のためのゲリング・エージェントとして使用される。このシリカー塩酸ゲルは、高分子の泡状体に染み込まれて、塩素イオンの移動が要求されるレドックス（酸化還元）電池のためのイオン選択性をもつセパレータ膜を形成する。同様に、もう一つの応用例においては、シリカゲルが硫酸電解質をイオン化するために使われており、こうして密封シールされた乾電池を作る方法が提供されている。

【0008】熱電池の技術分野においては、たとえば、セパレータ要素を形成するのにもっと違うアプローチが取られる。ここで、セパレータ要素は、ヒュームドシリカと電解質塩とを圧縮混合および溶融混合して、ペレットに形成される。このようにして用意されたペレット・セパレータは、次に熱電池のアノード電極およびカソード電極の間に配設される。加熱すると、上記ペレット中の電解質塩は、溶解してイオン伝導性を持つに至り、それによって同電池は活性化される。昇温された状態では、熱電池のセパレータ要素は、多孔質のヒュームドシリカ母材中の溶解した上記塩の毛管作用の力により結合させられており、同セパレータの形状を保つためのセパレータ結合材を必要としない。

【0009】しかしながらこの技術は、周囲温度の電池を製造するのに応用されて成功を収めたことはない。なぜならば、大部分の周囲温度の電池の電解質の毛管作用の力は弱すぎて、接着されていないシリカ電解質構造の形状を保持するのに十分でないからである。それゆえ、周囲温度で適用されるセパレータは薄く、かつ設計上で考慮可能な寸法および形状は限定されている。

【0010】さらに、薄膜電池技術においては、塩を含んで焼かれたシリカまたはアルミナが、固体電解質を製造するための無機充填材として使用されている。このような電解質フィルムは、ポリマー母材、電解質塩、適正な溶剤（可塑剤）、相互作用剤（クロスリンク・エージェント）および最後に分割された充填材の組み合わせで形成される。その結果得られる構造は、孔がなく可撓性で独立したポリマー電解質フィルムである。このフィルムでは、可塑化された電解質ポリマーの中でイオン伝導が起こる。特に、無機質の充填材を加えると、この電解質フィルムに物理的な強度が増し、ゆえに電解質の吸収レベルも向上し、さらに可塑剤の代用になる。その結果、セパレータは不要となり、固体電解質がカソードからアノードを分離する目的を果たす作用をする。

【0011】この薄いフィルム（薄膜）技術により、スクリーン印刷とステンシル印刷過程とを使用して、固体電解質フィルムの表面上に電極要素が印刷できるようになった。しかしながら、別個のセパレータ要素なしには、電解質の圧縮により短絡や電極材の変位が起きてしまう。実際には、このような状況は、電極要素および固体電解質要素を圧縮に对抗して強化するために、スクリーン印刷またはステンシル印刷された「スタッドな（点在する）」要素もしくは「スタンドオフの（孤立した）」要素を使用することにより改善される。さもないと、固体電解質のイオン伝導度が低いので、特に高い率レートでの充電および放電が要求される場合には、これらの薄フィルム電池の使用範囲が厳しく限定されてしまう。同様に、「スタッドな」または「スタンドオフの」要素は、電気化学キャパシター内で電極要素の表面上にスクリーン印刷またはステンシル印刷により形成される。このような応用において、スタンドオフ要素は、強度を増すためにエポキシ・ポリマーで強化されたシリカからなる。

【0012】しかしながら、従来技術においては、液体電解質を使用するシリカを含む微細多孔質セパレータ構造を製造するためにたいへんな努力が払われてきた。そのような構造の例としては、たとえば有機シリコンポリマーからなる微細多孔質シリカ・セパレータや、シリカフィルター材およびポリマー・バインダーからなる複合セパレータなどがある。

【0013】二次電池の技術においては、たとえば、微細多孔質シリカセパレータ材の極薄層が、有機シリコンポリマー溶液の分解によってリチウム三元遷移酸化金属の電極上に形成される。製造過程の間に、有機シリコンポリマーの溶液の薄い層が、電池電極の表面上にコーティングされる。溶剤を除去するための乾燥後、このコーティングはガラス状のフィルムになって定着させられ、そしてプラズマ酸化にさらされて同フィルム内に微細多孔が形成されるに至る。その結果できた畠（うね）が付いていて窓が開いている珪酸塩フィルムは、セパレータとして使用できる。しかしながら、活性な電極のプラズマによる望まない酸化を防ぐために、用心しなくてはならない。

【0014】従来技術においては、前述のシリカまたは非シリカの充填材の多くが使用されて、複合構造を有する微細多孔質の電池セパレータが製造されている。これらの充填材は、細かく分割された固体微粒子として製造され、微細多孔質のセパレータを製造するために孔を形成する誘導材として使用され、またポリマー状の結合材を強化するために使用される。実際に、セパレータ要素のこの複合的な特性は、セパレータの強度および可撓性を強めている。試作製造過程において、固体微粒子材は、適正に選定された結合材と混合され、そしてこの混合物には適正な溶剤が加えられてペーストに形成され

る。セパレータ要素は、このペーストをシート形状に押し出し成形して、しかる後にこのシート材を乾燥させ、溶剤を除去するとともにセパレータ構造に多孔性を与える。

【0015】初期の技術の応用では、高分子量のポリオレフィン結合材を有するこのような微細多孔質のセパレータを形成するために、シリカゲルが無機質充填材および延伸材として使用されていた。同様に、別の応用では、凝結アモルファスシリカが、微細多孔質ポリマーの電池セパレータを製造するために使用された。これらのセパレータにおいては、ポリマー質の材料を強化するためと多孔質を導入するために、シリカは少ない割合（通常30%未満）で使用された。

【0016】しかしながら、また別の従来技術においては、複合母材のうち97%までもをシリカ充填材が占めているポリマーおよびシリカ充填材からなる電池セパレータもあった。この応用においては、凝結シリカが焼かれたシリカが充填材として好適である。不運なことに、このような高い充填材含有率は、セパレータの力学的な特性に影響があり、その強度および可撓性を低める。これらの制限を克服するために、従来技術では、このような複合セパレータ要素は、押し出し加工され纖維状のポリマーシートの両面から圧延加工されて、セパレータ要素の強度および可撓性を向上せしめられて、崩れにくくされていた。

【0017】このような従来技術の工程は、機能的な複合セパレータをもたらしはしたが、しかし、これらの工程では比較的厚いセパレータ層しかできなかつたので、両電極間の距離が大きくなりすぎ、セパレータの全体の抵抗値が増大していた。そのうえ、製品の寸法が大変小さいために製造過程において材料の取り扱いに非常な問題を生じており、そのために製造コストと工数とが増大する。同様に、両電極とセパレータ要素との間で同形状の接合がなされていないので、化学電池の構造中においてセパレータ要素の正確かつ安全な位置設定が妨げられており、有効な電池容積が無駄になっている。さらにお、化学電池のこのようなパッキング効率の悪さにより、両電極の間の距離が開き、さらに電池の効率を低下させている。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】そこで、化学電池のためにシリカとポリマーとでセパレータを作り、印刷工によって、プリントされた化学電池用の固体電解質と、電荷保存デバイスのための微細突起を形成できるようになった。しかしながら、大部分の好ましいセパレータの全ての特性を同時に満足させるような、電解液電池用のプリントされた多孔質のセパレータを製造する手段は、従来技術によつては考案されるに至つていない。

【0019】セパレータ要素としての望ましい性質は、薄くて、製造容易で、高価でなく、多孔質で、化学的に

不活性で、電気化学的にも不活性で、不溶性で、熱的に安定で、親液性でかつ一体的に接合されることである。すなわち本発明は、これらの望ましい性質を同時に満足するセパレータの製造方法と、そのセパレータを使用した高性能の化学電池とを提供することを課題としている。

【0020】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】前述の要求は、本発明の製造方法（過程）で満足される。

10 本発明の製造方法とは、化学電池の両電極の一つの表面上に前駆的な溶液で薄い層を形成する印刷工程（プリントイング）と、セパレータの前駆的な溶液の薄い層を乾燥ないし定着させる乾燥工程（ドライイング）とからなる。同乾燥工程の結果、セパレータの前駆的な溶液の薄い層は、電極上に形成された微細多孔質の複合セパレータに変換される。

【0021】明確に、セパレータの前駆溶液は、ある種のインクとして定義できる。このインクは、適正な溶剤中に溶解しているポリマー結合材（バインダー）の溶液と、同溶液中に分散している固体微粉末材とからなる。望ましい実施例においては、この固体微粉末材はシリカ・エアロゲル材であり、これはプリントされたセパレータの主要な構成要素となっている。このインク溶液のポリマー結合材は、BEEA [2(2ブトキシ・エトキシ)エチル・アセテート] 溶剤中に溶解しているポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロポリピレンの共重合体（コポリマー）であることが望ましい。

【0022】このセパレータ・インクは、電極（アノードおよびまたはカソード）の表面上にプリントされて、30 溶剤を除去するために乾かされる。後に残った固体微粒子のポリマー混合物が加熱定着される。これは、このポリマー結合材を溶融させて各固体微粉末材を互いに結合させ、さらに電極材に結合させるためである。したがつて、電極板の上のセパレータ体は、ポリマー結合材により互いに結合された固体微粉末からなる固体セパレータ体と空孔とからなるメッシュ間に張られたネットワークで構成されている。

【0023】その結果、この過程（プロセス）は、化学電池の電極の上に形成されている複合層の形態のセパレータ構造を形成するに至る。この構造は、単独で形状を保てるものではなく、極めて薄くて可撓性であり、下層にある電極表面に一体的に結合している。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明に多様な形態があることは、容易に認められることであろう。本発明の一つの形態としては、電極を含む化学電池用の多孔質複合セパレータを製造する方法（プロセス）がある。このプロセスは、電極上にセパレータの前駆物質を配設するステップと、セパレータの前駆物質の溶液を変化させて同溶液に上記電極に接着している多孔質複合セパレータを形成さ

せるステップとからなる。本発明の別の形態は、電極材からなる第1の層と、多孔質複合セパレータ材の層と、電極材からなる第2の層とからなる化学電池である。ここで、多孔質複合セパレータ材の層は上記の電極材からなる第1の層の上に配設されており、この複合材は多数の微細孔を有することが特徴で、上記多孔質複合セパレータ材の層は上記の電極材からなる第1の層に接着している。一方、上記の電極材からなる第2の層は、上記多孔質複合セパレータの層の上に横たわっている。そして、電解液が複数の上記多孔質複合セパレータ材の内部に含有されており、この電解液が第1の電極層と第2の電極層との間での導電媒体として作用するようになっている。

【0025】本発明のまた別の形態では、電極上に直接保持された固体微粒子材の層とこの固体微粒子材のための結合材とからなる電解液浸透性のセパレータを持つて いる化学電池が提供される。ここで、固体微粒子材に対する結合材の比率は、この固体微粒子材層を通じて電解液が浸透できるように選定される。本発明のさらに別の形態においては、電極を含む化学電池用の微細多孔質セパレータを形成する製造方法（プロセス）が提供される。ここで同製造方法は、上記電極にセパレータの連続的な層をプリントする印刷工程と、その層を乾燥させてそこに複数の微細孔を形成する乾燥工程とを有する。本発明のまた別の形態においては、電解液浸透性のセパレータを持つ化学電池が提供される。ここで、同化学電池は、電極上に直接保持された固体微粒子材と同固体微粒子材を開口した母材に保持するのに充分な結合材とからなる母材を有する電極を有する。

【0026】本発明のさらに別の形態では、電極上にセパレータの連続的な層を一体的に接合する接合工程と、その層を乾燥させて複数の微細孔を形成する乾燥工程とを含み、電極を含む化学電池用の微細多孔質セパレータを形成する製造方法（プロセス）が提供される。本発明の別の形態では、電極と、同電極上に直接保持されシリカ微粒子の間にボイド（空孔）を持つ同シリカ微粒子の不連続な層と、同ボイド中に格納されている有機溶液の電解液とを有する化学電池が提供される。

【0027】本発明のまた別の形態では、電極と、同電極に近接して複数のボイドが間に含まれているシリカ微粒子の不連続な層と、同ボイドに保持されている有機電解液とからなる化学電池が提供される。ここで、100,000 Hz から 0,01 Hz の周波数レンジでの 5 mV の正弦波電圧に対する複合インピーダンスにして、電解質が充填されたセパレータの比抵抗に対する電解質の比抵抗の比率は、0.10 よりも大きい。

【0028】本発明のこれらのまたその他の対象および長所については、図面を参照して説明する以下の記述からより完全に明らかにされることであろう。

【0029】

【実施例】以下に記述されるように、望ましい実施例のプロセスは、インクとして形成されたセパレータ前駆物質を電極上に選択的に印刷し、続いて同インクを乾燥させて化学電池の電解質を保持する能力がある微細多孔質構造を形成することにより、微細多孔質の結合したシリカセパレータを形成する方法を提供する。

【0030】図1に示すように、化学電池構造10は、カソード電極のスタック（積層）29を含む三つの別の積層の層を成すアレイ（配列）と、セパレータおよび電解質のスタック24と、アノード電極スタック19とからなる。各電極のスタックは、電極基質20, 30および活性物質（電極）15, 16から構成されていても良い。基質20, 30は、電極15, 16用の電流コレクタとして機能し、化学電池10の充電放電サイクルの間に電流が流れるのを許す作用がある。上記セパレータのスタック24は、アノード活性物質15とカソード活性物質16とに直接接合して配設されているセパレータ要素（エレメント）25からなる。

【0031】本発明の思想に従えば、化学電池10のセパレータ要素25は、多孔質の複合材から構成されている。本発明の思想に従って用意されたセパレータ層25は、厚さが非常に薄い体格でありながらいっそう向上した性能を発揮し、従来は達成できなかった電池の小型化と、微粒子の強化材を有する従来のセパレータをしのぐ性能とが達成される。

【0032】本発明のセパレータ要素25の多孔質複合母材（コンポジット・マトリックス）構造は、顕微鏡レベルでの模式図として図2に示すように、セパレータ前駆物質の乾燥および定着により形成される固体微粒子32およびポリマー結合材34の適正な混合物からなる。セパレータの前駆物質溶液は、適正な溶剤中に溶解しているポリマー結合材の溶液と同溶液中に分散している固体微粒子材とからなるインクとしてまとめられる。このセパレータ・インクは、活性な電極要素（アノードおよびまたはカソード）15, 16の表面上に印刷（プリント）され、蒸発乾燥により溶剤が除去されてセパレータ要素25を形成するに至る。本発明によるこの薄い多孔質の可撓性のあるセパレータ構造25は、これを元にセパレータ25が形成されるインクの形成と、その印刷工程の結果として得られる。このプリントされたセパレータ25の主要構成要素である固体微粒子材は、意図する化学電池10の電解質に対して親液性であることが望ましく、印刷されるインクの溶剤中に分散していなければならない。

【0033】この固体微粒子材として使用される一般的な材料の例を挙げると、シリカ・エアロゲル、ヒュームドシリカ（熱分解法シリカ）、シリカゲル、シリカ・ヒドロゲル、シリカ・キセロゲル、シリカ・ゾル、コロイド状のシリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリン、珪藻土、カルシウム珪酸塩、アルミニウム珪酸

塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、またはこれらの可能な組み合わせなどがあるが、これらに限定されるものではない。

【0034】この観点から、本発明のセパレータが水溶性のアルカリ電解質を含む化学電池に使用されるときは、アルミナおよびマグネシアは微粒子材として望ましいものと認められる。しかしながら、本発明のセパレータが水溶性の酸性電解質または非水性電解質を含む化学電池に使用されるときは、ヒュームドシリカ、シリカ・ゲル、シリカ・ヒドロゲル、シリカ・キセロゲルおよびシリカ・エアロゲルも、微粒子材として望ましいものと認められる。

【0035】望ましい微粒子材として今のところ予期されているものにはシリカ・エアロゲルがあり、これはほとんどの化学電池の電解質で濡らすことができる。シリカ・エアロゲルは、望ましいインク溶剤の中に容易に分散可能な材料として特に有望である。この観点から、望ましい微粒子のサイズの範囲は、約0.01ミクロンから約0.1ミクロンまでである。その分散特性を向上させるためにいくつかの表面の改良が実施可能ではあるが、シリカ・エアロゲルは高価でなく、高純度で印刷工程に望ましい適正なサイズの微粒子として入手可能である。

【0036】ポリマー結合材は、単一のポリマーでも、複数のポリマーの混合物でも、あるいはポリマーとコポリマーとの混合物でも良いことは、当業者には明らかである。当初はモノマーであっても、セパレータをプリントした後で続いて重合するものであればインクの組成に加えて良いことであろう。インク組成中のポリマーは、化学的にクロスリンクしても良いし、セパレータのプリント後に適当な放射を与えてクロスリンクさせても良い。これらの目的で使用される典型的な結合材としては、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロポリピレンのコポリマー (PVD F)、およびエチレン・ヘキサダイマー (EP DM) がある。

【0037】本実施例の製造方法 (プロセス) においては、セパレータ・インクの溶液は、固体微粒子材と結合材ポリマーとからなるセパレータ要素の成分を乾燥混合する工程と、この混合物を段階的に適正なインク溶媒に加えて溶解させ、インク溶液のペーストを製造する工程とからなるプロセスにより形成される。さらに均質なセパレータ要素25を生成するためには、ブレンダなどの各種の便利な装置を使用して固体微粒子材と結合材ポリマーとを混合すると良い。セパレータ・インクの組成における固体微粒子材に対する結合材ポリマーの含有率は、およそ5/95～35/65であることが望ましく、5/95～10/90であることがさらに望ましい。所望であれば、インクの組成中に他の物質も含まれていても良い。たとえば、固体微粒子材の表面を改良し

て濡れ性を改善する物質などが含まれているのは、本発明の範囲内である。この類の物質は、現行の技術でも良く知られており、たとえばフッ化ケイ素マグネシウムであるか、または登録商標トリトンX-100 (ユニオンカーバイド社、米国コネチカット州ダンバリー) や登録商標サルフィノール (エアプロダクツ社、米国ニュージャージー州トレントン)、登録商標フルオラド (3M社、米国ミネソタ州ポール) などの界面活性剤でも良い。化学電池の材料およびインク組成の材料に互換性がある限り、このような互換性のある固体の混合によっても、本発明の上記セパレータ・インクを組成することができる。

【0038】本発明において使用される溶剤としては、ポリマー結合材を溶解させるいかなる薬品または薬品の混合物でも使用しうる。特に、BEEA [2 (2ボトキシ・エトキシ) エチル・アセテート] 溶剤 (たとえばワイオミング州ミルウォーキーのアルドリッヂ・ケミカル社のもの) が望ましい。通常、セパレータ・インクに占める溶剤の割合は、質量比で60%から75%までの範囲にある。

しかしながらこの範囲は、どの結合材が使用されるか、どのシリカが使用されるか、およびどの印刷工程が採用されるかによって、それぞれ定まる。固体微粒子材に対するポリマー結合材の割合が確立されてしまつたら、溶剤の成分および割合は印刷工程に最適な粘度を与えるように調節される。望ましい実施例においては、セパレータ・インクの溶液は、動搖しているときには比較的低い粘度を持ちながら、しかし静かにしているときには比較的高い粘度を持つ。それゆえこの溶液は、液体の特性をもって印刷工程を容易にし、それでいて電極の表面上に印刷されてしまつたらあまり流れない。したがって、印刷工程においては従来のスクリーン印刷やステンシル印刷の技術を使用して電極の表面上に容易にこのインク溶液を塗布することができる。しかしながら、いったん電極の表面上に塗布されてしまつたら、このインク溶液はそこに留まって塗布面に粘着する。

【0039】セパレータ・インクの以下に述べる調剤により、この前駆物質は活性な電極要素 (アノードおよびまたはカソード) の表面上に、公知の塗布工程なし印刷工程により印刷される。電子工業技術およびグラフィックアート工業で、薄いフィルム状のインクやハンダペーストを印刷するために、スクリーン・プリンティングおよびステンシル・プリンティングが広く使われていることは周知である。通常は、パターニングされたスクリーンやステンシルの上をスクイージが通過して、プリントパターンを形成する。印刷装置 (プリンティング・マシン) を含む広範に使われている装置としては、米国マサチューセッツ州フランクリンのMPM社や同州バーリントンのデハート社からのものが使用できる。しかしながら、当業者には容易にお分かりになるように、望ましい本実施例における印刷工程は、その他の印刷技術や

塗布技術を含む公知の技術を使って実施することができる。

【0040】本実施例においては、上記セパレータ・インクは先ず電極板上にプリントされる。このセパレータ・インクは、次に真空オーブンで乾燥されるが、その際の温度範囲は90～130℃、圧力の範囲は1～200トールであって、約15時間から20時間乾燥させられて、溶剤が除去される。電極上のセパレータ要素の厚さは、セパレータ・インクの粘度と印刷工程とにより調整される。電極上の乾燥させられたセパレータ・インクは、次に加熱処理（キュア）されて結合材のポリマーが溶融され、個々の充填材（フィラー）の微粒子を互いに接合するとともに、複数の接触点において電極表面にも接合する。この観点からすると、セパレータ・インクの溶剤が蒸散するにつれて、その毛管作用力が充填材の粒子を引っ張り集めて互いに接触させている。そこで加熱処理するにつれて、結合材は接着剤のような作用をし、個々の充填材の粒子を互いに粘着させて、これらの粒子の間に開いた複数の隙間を残す。この加熱処理工程（キュアリング・プロセス）は、対流オーブンの中で、およよそ190℃から240℃までの間の温度範囲でセパレータおよび電極基質を加熱昇温することが望ましい。

【0041】しかしながら、セパレータ・インクをセパレータに変化させるための精密な条件は、第一に、選定されるポリマー結合材にかかっていることを認識することが重要である。たとえば、もしも結合材のポリマーが紫外線硬化型のポリマーであれば、硬化工程（キュアリング・プロセス）は紫外線硬化技術を使用して行われる。紫外線硬化型のポリマー結合材（たとえばウレタン類）が使用されるときは、前述の乾燥工程の後で紫外線が同結合材を硬化させる。逆に、もしも結合材が触媒硬化型のポリマー（たとえばシリコン樹脂類）であれば、硬化工程は比較的低い温度（たとえば150℃）で触媒を用いて行われる。

【0042】硬化工程を施すことにより、電極板上のセパレータ体は、図2に模式的に示すように、ポリマー結合材34により一体に結合された固体微粒子32からなる固体セパレータ体と細孔空間（ポア・スペース）とのメッシュ状のネットワークとして構成される。実際に、セパレータの固体部分は、電極板に一体的に接着し同電極板上に配設された複合構造を形成している。この点で、この複合構造は、固体微粒子の剛性とポリマー結合材の可撓性とを有している。したがって、電極の高い力学的強度を利用して力学的な支持が得られるので、薄くて自立性のない複合セパレータ要素を形成することができる。

【0043】本発明の薄いフィルム・セパレータ25（図1参照）は、活性な電極要素の表面に一体的に接着されて多孔質の融合した層状の構造を形成し、それにより本質的に材料の取り扱いに関する問題を回避するとと

もに、自立性のない超薄型のセパレータの形成を可能にしている。印刷工程のゆえに、本発明の複合セパレータ要素は、印刷工程が適用できる幾何学形状であればどのような電極構造に対しても適用可能で配設され接合されうる。今度は、活性表面物質15、16も同様の印刷工程で形成される電極の表面上に上記セパレータが印刷される場合には、さらなる製造上の利点が達成されることがお分かりになろう。

【0044】実際に、電極要素の活性部分15、16を10印刷する際に、セパレータ・インクに使用されているのと同じ溶剤およびポリマー結合材が使用されていると、特に大きな利点がある。このような状態では、結果として層状に形成されたセパレータ/電極の構造は、同一の結合材を共用しているので、セパレータ/電極の接合面において結合材の成分勾配が生じない。このような接合面は、製造過程や使用状態により生じる温度伸縮および電気化学的な伸縮によっても、層の剥離を起こしにくい。そのうえ、電極要素に対するセパレータ要素の配設および接合は、本質的に両要素の強度を向上させるとともに化学電池の組立を単純にする。それゆえ、このプロセスによれば、従来技術の互いに分離独立しているセパレータ要素および電極要素を形成し並べて組み立てる作業に含まれる労働集約型の手順を省略することができる。事実、本明細書で開示されている層を形成する工程によれば、5～100ミクロンの厚さのセパレータの形成が可能であるが、仮に同一の構成のセパレータ要素が電極とは独立して取り扱わなくてはならないとした場合には、これは到底不可能である。この点で、割れ易いので分離しては取り扱うことのできない超薄型のセパレータが隣接する電極上に直接形成される得るので、同セパレータの形状を保つのに必要な強度が同電極により与えられる。

【0045】セパレータ・インクの溶剤が電極要素と適合する限り、本発明のセパレータは、化学電池のカソード要素の表面にでもアノード要素の表面にでもあるいは両電極の表面にでも印刷可能である。これらの電極要素は、酸化物類、硫化物類、炭素化合物類、金属類、合金類、および金属間化合物類から構成することができる。リチウムイオン電池の炭素アノード上にも、塩化チオニルや二酸化硫黄のような液体のカソード消極剤を使用する電池の炭素カソード電流コレクタ上にも、このセパレータは印刷可能である。活性な電極要素は、単一の活性材料か、または酸化マンガン、酸化コバルト、酸化バナジウムまたは酸化ニッケルのような複数の活性材料から構成されうる。不活性充填材、導電性の添加材および結合材もまた、電極要素に結合させられることがしばしばある。本発明のセパレータは、このような複合構造上にも印刷で形成されうる。

【0046】多孔質のセパレータ要素の形成後、電解質がセパレータ内に分散され、続いて他の電極が同セパレ

ータに強く押しつけられて化学電池が形成される。本発明の意図するところでは、スーパー・キャパシタとかウルトラ・キャパシタなどと呼ばれる電気化学的キャパシタも、一次電池および二次電池も、燃料電池も、電気化学的センサも、そして化合物の電気化学的合成や電気化学的分解に使用される電解質セルも、すべて「化学電池」のうちに含まれるものとする。本発明のある記述にあるように、電解質に浸されているときに光学的に透明なセパレータを作ることもでき、このようなセパレータは光子にアシストされた酸化還元（レドックス）反応を利用する化学電池にも利用可能である。

【0047】〔実施例〕様々に異なる用途や使用条件に適用するために、本発明には変形が可能であることはご理解いただけよう。以下の各実施例は、具体的に説明することを目的として提示されており、けっして発明の主題を限定することを意図したものではない。

【0048】（実施例1）セパレータ・インクは、乾燥混合シリカ・エアロゲル（登録商標シルクロンG-130、300m²/g、SCM社、このエアロゲルには分散性を向上させる表面処理が施された）と、PVDF結合材（ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロポリピレンのコポリマー、登録商標KYNARフレックス2801、エルフ・アクトケム社）とから形成された。この混合物は、インク溶剤（BEA、2（2-ブトキシ・エトキシ）エチル・アセテート）に段階的に加えられて、ペーストを形成した。このペーストは3ロール・ミルで混練され、3ロール・ミルにかけられているペースト中にさらにエアロゲルとPVDFとの混合物の残りが加えられて混練された。インクは、85部のシリカ・エアロゲルに対してPVDF結合材が15部の割合で含まれる状態に形成された。この割合は、約5:95（PVDF:シリカ・エアロゲル）から35:65の範囲で調整可能である。薄いセパレータを印刷したい場合には、PVDFの含有率が高い方が望ましいが、逆に厚いセパレータを形成したい場合には、PVDFの含有率が低い方が望ましい。PVDF:シリカ・エアロゲルの割合がいったん確立してしまったら、続いてのスクリーン印刷のために最適な粘度になるように、溶剤の成分が調整される。通常は、インクに占める溶剤の含有率は、質量比で60%から75%までである。

【0049】上記インクは、ニッケル電流コレクタ上に矩形パターンでスクリーン印刷された。配設されたインクは、次に（BEA溶剤を除去するために）真空オーブン中で100℃で16時間かけて乾燥させられ、続いて（PVDF結合材を溶融させるために）対流オーブン中で210℃で10分間かけて加熱された。これらの二つの加熱過程での温度および持続時間は、インクを形成している溶剤および結合材によって異なり、また、配設されたインクの厚さによっても異なる。この加熱過程の後に、セパレータの厚さがマイクロメータで計測され

た。その結果、同セパレータの厚さは55ミクロンであった。電解質（プロピレン・カーボネート中に1.0M LiClO₄）が同セパレータ内に分散せしめられ、そしてニッケル製の対向電極が同セパレータに押しつけられて、ニッケル/セパレータ/ニッケルのセルが形成された。このセルの複素インピーダンスが、5mVの正弦波電圧アンプを使用して、100,000Hzから0.01Hzまでの周波数範囲で計測された。セパレータを充填していた電解質の比イオン抵抗（スペシフィック・イオニック・レジスタンス）は、ニッケル/セパレータ/ニッケルのセルの計測された複素インピーダンスから（ゼロ抵抗で）算出された。セパレータ内でのイオン伝導の効率は、電解質の比抵抗⁰と計測されたセパレータに満たされた電解質の比抵抗⁰との比率、すなわち⁰/ρとして提示される。このセルについては、⁰/ρ=0.39であった。

【0050】（実施例2）セパレータ・インクの組成中に、30部のPVDFに対して（シリカ・エアロゲルの代わりに）アルミナが70部の割合で使用されている点を除き、実施例1と同様の試験が行われた。このセパレータの厚さは、97ミクロンであった。このセパレータについても、⁰/ρ=0.39であった。

【0051】（実施例3）セパレータ・インクの組成中に、15部のPVDFに対して（シリカ・エアロゲルの代わりに）チタニア（二酸化チタン）が85部の割合で使用されている点を除き、実施例1と同様の試験が行われた。このセパレータの厚さは、77ミクロンであった。このセパレータについては、⁰/ρ=0.10であった。

【0052】したがって、本発明の望ましい実施例についての記述が以上のようになされ、本発明の基本的な新規性が指摘されたが、当業者によれば、本発明の思想の範囲内で、説明された装置および方法の細部に様々な省略や代用や変更を施すことが可能であることはご理解いただけよう。それゆえ本発明の権利範囲は、前述の記載に限定されるべきものではなく、冒頭の特許請求の範囲によって定義されるべきものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の化学電池構造の断面を模式的に示す模式断面図

【図2】本発明のセパレータの構造を大きく拡大して示す模式図

【符号の説明】

10:化学電池、化学電池構造

19:アノード電極のスタック（積層体）

24:セパレータおよび電解質のスタック

29:カソード電極のスタック

15, 16:電極の活性表面物質、電極要素の活性部分

（15:アノード活性物質 16:カソード活性物質）

20, 30: 電極の基質

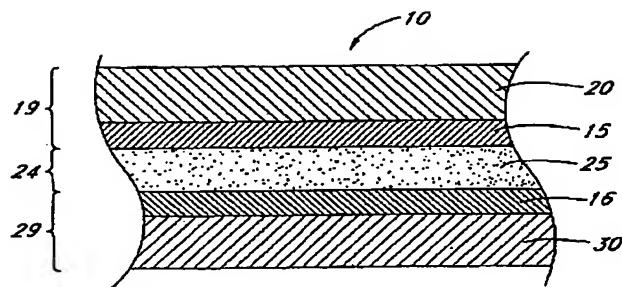
パレータ構造)

25: セパレータ (セパレータ要素、セパレータ層、セ

32: 固体微粒子

34: ポリマー結合材

【図1】



【図2】

